

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-067124

(P 2979132)

(43)Date of publication of application : 11.03.1997

(51)Int.Cl.

C01G 23/04  
A61K 7/02  
B01J 21/06  
B01J 35/02  
C09D 7/12  
D21H 19/38

(21)Application number : 07-243562

(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG MATER

(22)Date of filing : 29.08.1995

(72)Inventor : SASAKI TAKAYOSHI  
WATANABE JUN  
TSUTSUMI MASAYUKI

## (54) FLAKY TITANIUM OXIDE AND POROUS BODY OF AGGREGATE THEREOF AND THEIR PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain titanium oxide having the shape of flakes of a high aspect ratio useful as additives to coating materials, cosmetics, resin or paper and as photocatalysts and the like, and to produce a porous body having large specific surface area in which pores from mesopores to micropores are developed as an aggregate, thereof.

SOLUTION: Cesium titanate ( $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}/4\text{O}_4$ ,  $x=0.60-0.75$ ) having rhombic laminar structure is brought into contact with an aqueous solution of an acid to form laminar titanic acid powder having a composition of  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x}/4\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Next, this powder is added to an aqueous solution of an amine or the like, and the mixture is agitated, and deposited crystals are stripped and dispersed to the thickness of a nanometer level. After the obtained titania sol is dried, it is further heated to produce flaky titanium oxide. After drying treatment for restraining the re-aggregation of thin flaky particles in the titania sol, they are further heated to produce a porous body of titanium oxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.11.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2979132

[Date of registration] 17.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 09-21024

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 11.12.1997

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2979132号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月15日

(24) 登録日 平成11年(1999) 9 月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 G	23/04	C 0 1 G	23/04 Z
A 6 1 K	7/02	A 6 1 K	7/02 N
B 0 1 J	21/06	B 0 1 J	21/06 A
	35/02		35/02 J
C 0 9 D	7/12	C 0 9 D	7/12 Z

請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-243562	(73) 特許権者	591030983 科学技術庁無機材質研究所長 茨城県つくば市並木1丁目1番地
(22) 出願日	平成7年(1995)8月29日	(72) 発明者	佐々木 高義 茨城県つくば市竹園3-4-1 201棟 304号
(65) 公開番号	特開平9-67124	(72) 発明者	渡辺 遼 茨城県つくば市竹園3-33 734棟
(43) 公開日	平成9年(1997)3月11日	(72) 発明者	堤 正幸 茨城県つくば市並木2-10-1 207棟 206号
審査請求日	平成7年(1995)8月29日		
審判番号	平9-21024		
審判請求日	平成9年(1997)12月11日		
		合議体	
		審判長	沼沢 幸雄
		審判官	能美 知康
		審判官	野田 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄片状酸化チタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸からなる層状結晶を剥離・加熱することにより得られた薄片状酸化チタン。

【請求項2】 厚みがナノメートルレベルである請求項1記載の薄片状酸化チタン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、薄片状酸化チタンに関する。さらに詳しくは、この発明は、顔料、塗料、化粧品またはナイロン等の樹脂や白色紙等への添加材、さらに触媒等の光機能性材料として有用な、薄片状酸化チタンの製造方法及び該方法によって得られた薄片状酸化チタンに関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来より、酸化チタンの製造

2

方法としては、塩化チタンを気相で高温酸化するか、または硫酸チタン、チタンアルコキシド等を加水分解して得られるゲルを加熱することによって酸化チタンを製造する方法等が知られていた。しかしながら、これらの従来方法で製造されたものは、球形微粒子の集合体であり、細孔を有するものは少ない。細孔を有するものであっても、その平均細孔径は最大20nm程度である。

【0003】 また、酸化チタンはその白色性、紫外線遮蔽能という特徴を生かして塗料、化粧品さらには樹脂または紙への添加材として広く用いられているが、これらは従来の方法で製造された等方性球状の微粒子を利用しているため、塗布性、密着性、分散性等に問題があった。この発明は、以上通りの事情を鑑みてなされたものであり、酸化チタンを塗料、化粧品、さらには樹脂または紙への添加材等に用いた場合、塗布性、密着性、分散

性等を改善することが可能であり、さらに光触媒等としても応用可能な、非球形の新しい酸化チタンを提供することを目的とする。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、この発明の要旨は、チタン酸からなる層状結晶を剥離・加熱することにより得られた薄片状酸化チタンであり、チタン酸からなる層状結晶を層1枚にまで剥離した結果、その厚みがナノメートルレベルの非常に薄い酸化チタンが得られる。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】この発明は、上記の通りの構成からなるものであるが、層状結晶を剥離した結果得られる非常に薄い薄片状の形態を有する酸化チタンは、これまでの技術としては全く知られていないものであって、酸化チタンの新しい応用を拓くものである。

【0006】この発明の薄片状の形態を持つ酸化チタンは、より詳しくは、たとえばナノメートルレベルの厚みを持ち、具体的には、厚さが20nm前後のアスペクト比の高い薄片状の形態を有するもの等として提供される。そして、さらに、この発明の薄片状の酸化チタンは、その集合体としての多孔体に変換され、非常に特異的な形状としての、例えば、メソ孔～マクロ孔が発達した大きな比表面積を有する酸化チタンの多孔体とすることができ。

#### 【0007】薄片状酸化チタン

本発明の薄片状の酸化チタンについては、たとえば、斜方晶の層状構造を有するチタン酸セシウム ( $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ 、 $x=0.60\sim0.75$ ) を酸水溶液と接触させて  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  組成の層状チタン酸粉末とし、次にこの粉末を有機アミンやアンモニウム化合物等の塩基物質の水溶液と混合して攪拌し、結晶をナノメートルレベルの厚さまで剥離分散させ、得られたチタニアゾルを乾燥して白色のゲル状固体とし、このゲル状固体は塩基と水を含んでいるので、350℃以上に加熱して製造することができる。この場合、加熱処理温度が400℃以下では無定形、400～800℃ではアナターゼ型、800℃以上ではルチル型の結晶構造を持つことになる。

【0008】以上の合成プロセスでの組成、結晶構造、および微細組織の変化は、この発明の発明者によって、たとえば、次のように解析されている。まず、チタニアゾル中では、層状チタン酸の結晶構造の基本単位である  $\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4^{x-}$  (厚さは1nm以下、径は1μm以下) 層の一枚一枚が水中に分散した状態にある。これを乾燥するとその過程で、ある程度、層が再凝集して(10～20枚)、ゲルを生成する。このゲルは層状チタン酸を剥離させる試薬として用いたアミン等や水が層と層の間に挟まった一種の層間化合物を形成している。このような積層再凝集の結果、生成したゲルは、厚さ30nm以下、幅1μm以下の薄片が絡まりあった複雑な

微細組織を有している。

【0009】次にこのゲルを加熱すると、100～350℃で水とアミン等が層間より脱離する。それに伴って層状構造は完全に解消され、組成的には  $\text{TiO}_2$  へと移行する。この加熱処理工程後も、処理前のゲルの微細組織を基本的には保持しており、厚さ20nm前後の非常に薄いナノメートルレベルの薄片状の形態を有している。図1は、これを例示した走査型電子顕微鏡写真である。

10 【0010】この発明の薄片状の酸化チタンは、先に述べたようにその集合体としての多孔体を形成する。次にこの酸化チタン多孔体について述べる。

#### 酸化チタン多孔体

酸化チタン多孔体は、たとえば  $40\sim110\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  という大きな比表面積を有するうえに、細孔径にして2～100nmの広い範囲に及ぶメソ孔～マクロ孔が発達した特異な表面特性を持っている。このような酸化チタンの多孔体としての特徴は、薄片が複雑に絡み合った微細組織によるところが大きい。すなわち、薄片が無秩序に積み重なった間隙が細孔として働いていると推測される。さらに後述するように製造最終工程の加熱処理によって薄片の表面に凹凸ができることもマクロ孔の発達に寄与していると考えられる。

【0011】さらに、この酸化チタン多孔体については、その乾燥方式が薄片状の酸化チタンの集合状態に大きな影響を及ぼすことになる。たとえば、ゾルを一旦凍らせた後、真空凍結乾燥して得られたゲルは単純乾燥させたものに比べて綿状で軽く、多孔体的な外観を呈する。実際にそれらを加熱して酸化チタンに変換したものでその品質は保たれ、前者の方が比表面積、細孔特性も優れていることが確認されている。

【0012】一方、加熱処理工程によっても多孔体としての性能を制御することができる。すなわち、処理温度により比表面積、およびメソ孔／マクロ孔の分布状態を変化させることができる。処理温度が高くなるにつれて、メソ孔がつぶれてマクロ孔が発達するのは、酸化チタンの結晶化、粒成長が進行し、薄片の表面に数～数十nmの凹凸が発生し、これが比較的大きな細孔として機能することによるものと考えられる。

40 【0013】このような特徴を有する多孔体に関しては多様な用途が期待されるが、そのひとつが光触媒としての応用である。酸化チタンは半導体であるため、光照射下で正孔と伝導電子を生じ、強力な酸化・還元力を発揮する。最近には特にクリーンエネルギー、環境浄化といった観点から水から水素と酸素を発生させたり、有害物質や悪臭の分解、さらには殺菌に利用することを目指した研究が活発に進められている。一般に触媒反応活性は比表面積／細孔分布に密接に関連していることが知られている。酸化チタン多孔体はこれまで研究されてきた酸化チタンとはその表面特性が全く異なることから、特異な

触媒能を発揮するものと考えられる。

【0014】以下、実施例を示してさらに詳しくこの発明の薄片状酸化チタンおよびその集合体である多孔体とその製造方法について説明する。

【0015】

【実施例】実施例 1

炭酸セシウム ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) と二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を 1 : 5.3 のモル比に混合し、800℃で 2 日焼成することにより、斜方晶のチタン酸セシウム ( $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$  :  $x=0.70$ ) を合成した。この粉末を 1 N 塩酸水溶液中で 3 日間攪拌した後、濾過、風乾して層状チタン酸 ( $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 粉末を得た。

【0016】このチタン酸粉末 0.5 g をテトラブチルアンモニウム水酸化物水溶液 100  $\text{cm}^3$  (濃度 : 0.1  $\text{mol dm}^{-3}$ ) に加え、シェーカーで 150 rpm 程度の振盪を行なうことによりチタニアゾルを生成させた。このゾルを冷凍庫中 (-30℃) で凍結せしめ、真空凍結乾燥を行ったところ綿状のゲルが生成した。このゲルを加熱処理した。

【0017】添付した図面の図 2 は、チタニアゾルの凍結乾燥体の加熱処理による X 線回折チャートの変化を示したものである。図 2 (a) は凍結乾燥体そのものを、図 2 (b) は 350℃に加熱した場合のものを、(c) は 700℃に加熱した場合のものについて示している。また、A のピークはアナターゼを示す。この図 2 の X 線回折チャートの結果から、図 2 (a) として層間距離が 1.76 nm の相の生成が凍結乾燥体において確認される。これはテトラブチルアンモニウムイオンおよび水がチタン酸の層と層の間に取り込まれた 1 種の層間化合物であると同定された。

【0018】次に、得られたゲルを加熱すると、100~350℃の間で水、続いてアミンの脱離に伴う重量減少が起こり、それ以上の温度では一定となり、組成的には重量減少が終了した時点で酸化チタンに移行する。図 2 (b) の X 線回折チャートの結果から、この加熱処理によって層状構造が崩壊し、無定形に近くなり、さらに、図 2 (c) から明らかなように、さらに高い温度で加熱するとアナターゼとして結晶化することが判明した。

10

20

30

40

【0019】前出の図 1 は、加熱処理後の走査型電子顕微鏡写真であるが、厚さ 10~30 nm、幅 0.5~1  $\mu\text{m}$  前後の薄片が明瞭に認められる。そして、このものは、綿状の多孔体的な外観を呈している。

実施例 2

実施例 1 と同様な方法で合成した酸化チタンのうち、350℃、500℃、700℃の温度でそれぞれ加熱処理したものについて窒素ガス吸着試験を行ない、得られた吸着等温線から比表面積、細孔特性を評価した。

【0020】吸着窒素ガスの純度は 99.9999%、吸着平衡時間は 300 秒、前処理は 200℃で 2 時間脱気して行った。添付した図面の図 3 は、凍結乾燥ゲル由来の酸化チタンの細孔分布を示したものである。横軸は細孔半径、縦軸はその容積を示している。図 3 の (a) は 350℃に加熱したもの、(b) は 500℃に加熱したもの、(c) は 700℃に加熱したものについて示している。

【0021】図 3 に示したように、メソ孔-マクロ孔にわたる広い細孔径分布を持つことが明らかになった。また、比表面積は (a) (b) (c) のそれぞれについて 103、76、47  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  と算出された。

【0022】

【発明の効果】この発明により、以上詳しく説明したとおり、薄片状の形態を有する酸化チタンと、さらに、大きな比表面積を有する多孔体が提供される。薄片状酸化チタンは、従来の酸化チタンを塗料、化粧品、さらには樹脂または紙への添加材等として利用する場合に問題となっていた塗布性、密着性、分散性を改善するものと期待される。さらに、酸化チタン多孔体は、光触媒等としての応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明によって製造された酸化チタンの図面に代わる走査型電子顕微鏡写真である。

【図 2】チタニアゾルの凍結乾燥体の加熱処理による X 線回折チャートの変化を示した図である。(a) 凍結乾燥体、(b) 350℃、(c) 700℃熱処理後。

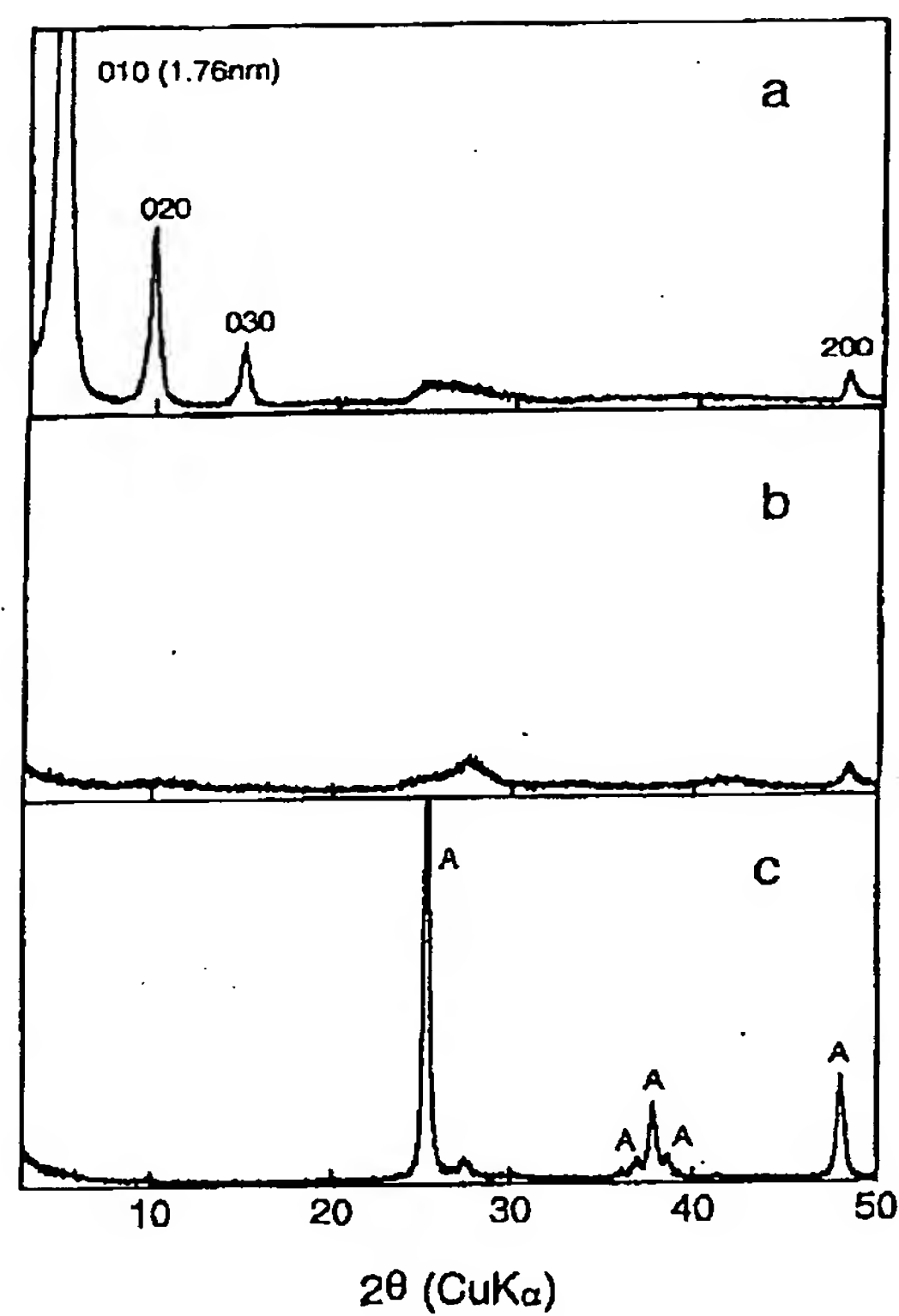
【図 3】凍結乾燥ゲル由来の酸化チタンの細孔分布を示した図である。(a) 350℃、(b) 500℃、(c) 700℃熱処理試料。



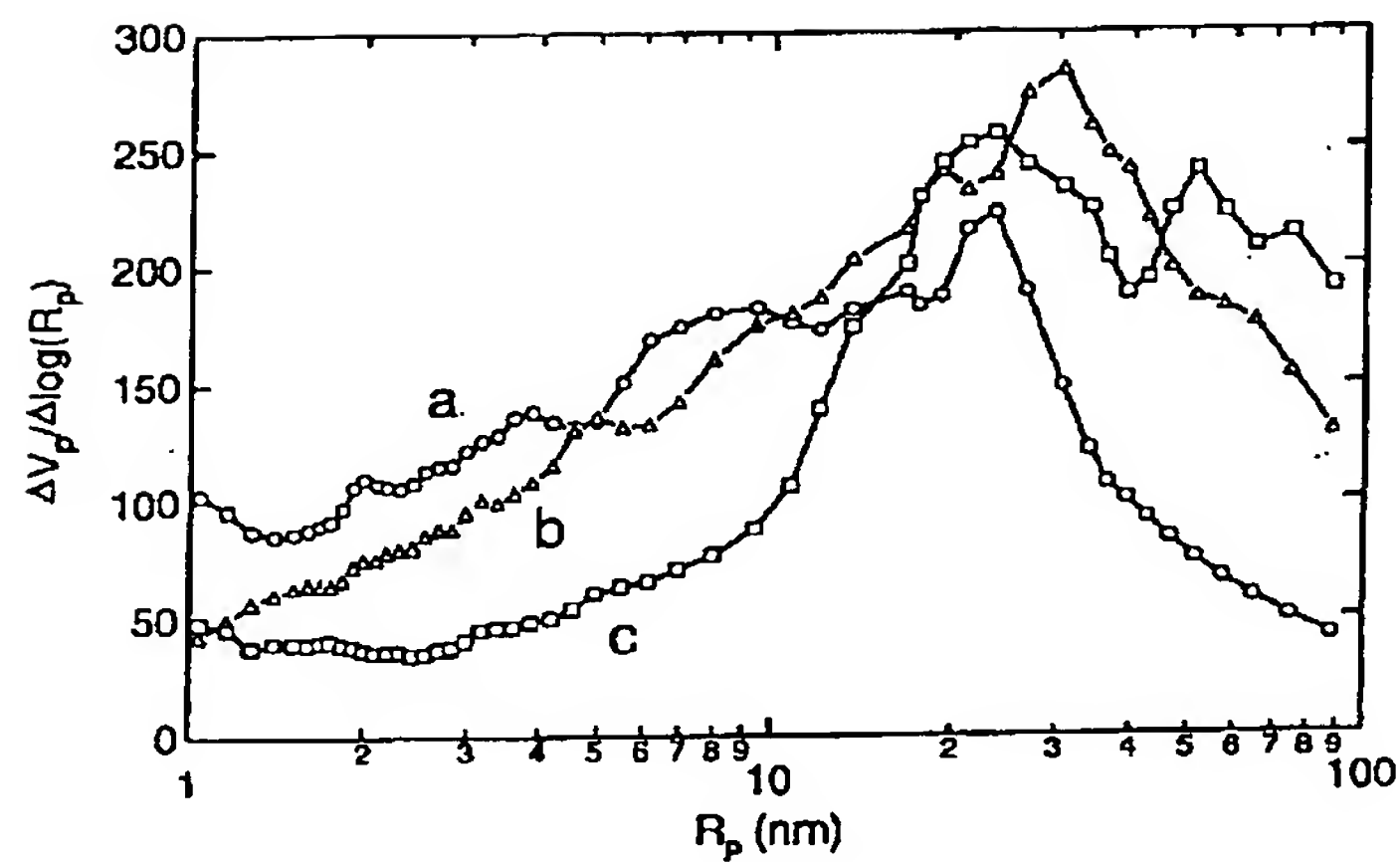
【図1】



【図2】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

D 2 1 H 19/38

識別記号

F I

D 2 1 H 1/22

B

- (56) 参考文献    特開   平 4 - 144918 ( J P , A )  
                  特開   昭 62 - 237936 ( J P , A )  
                  特開   昭 62 - 213833 ( J P , A )  
                  特開   昭 61 - 295208 ( J P , A )  
                  特開   昭 60 - 176906 ( J P , A )  
                  特公   昭 45 - 10628 ( J P , B 1 )